

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY DOCUMENT
 SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
 COMPLIANCE WITH
 RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 23 APR 2003	
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
 einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

102 17 946.8

BEST AVAILABLE COPY

Anmeldetag:

22. April 2002

Anmelder/Inhaber:

Heraeus Quarzglas GmbH & Co KG, Hanau/DE

Bezeichnung:

Quarzglasiegel und Verfahren zur Herstellung
 desselben

IPC:

C 30 B 15/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 26. Februar 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
 Der Präsident
 Im Auftrag

Wassmann
 Wassmann

Patentanmeldung**Heraeus Quarzglas GmbH & Co. KG****5 Quarzglasiegel und Verfahren zur Herstellung desselben**

Die Erfindung betrifft einen Quarzglasiegel zum Kristallziehen mit einer Tiegelfwandung, umfassend eine Außenschicht aus opakem Quarzglas und eine Innen-
10 schicht, wobei die Außenschicht einen inneren Bereich und einen äußeren Bereich aufweist, der mit einem Kristallisationspromotor versehen ist, der beim Aufheizen des Quarzglasiegels beim bestimmungsgemäßen Einsatz beim Kristallziehen eine Kristallisation von Quarzglas unter Bildung von Cristobalit bewirkt.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Quarzglasie-
15 gels, indem ein eine Außenschicht aus opakem Quarzglas und eine Innenschicht aufweisender Tiegelbasiskörper hergestellt wird, wobei die Außenschicht in einem inneren Bereich umgebenden äußeren Bereich mindestens teilweise mit einem Kristallisationspromotor versehen wird, der beim Aufheizen des Quarzglasiegels beim bestimmungsgemäßen Einsatz beim Kristallziehen eine Kristallisa-
20 tion von Quarzglas unter Bildung von Cristobalit bewirkt.

Quarzglasiegel werden beispielsweise zur Aufnahme der Metallschmelze beim Ziehen von Einkristallen nach dem sogenannten Czochralski-Verfahren eingesetzt. Bei diesem Verfahren wird ein Impfkristall mit vorgegebener Orientierung in die Schmelze eingetaucht und dann langsam hochgezogen. Impfkristall und
25 Schmelze rotieren dabei gegenläufig. Die Oberflächenspannung zwischen Impfkristall und Schmelze bewirkt, dass mit dem Impfkristall auch Schmelze abgezogen wird, die allmählich erkaltet und dadurch zu einem stetig weiterwachsenden Einkristall erstarrt. Bei diesem Ziehprozess unterliegt der Quarzglasiegel über mehrere Stunden hohen mechanischen, chemischen und thermischen Belastun-
30 gen, denen er ohne merkliche plastische Verformungen standhalten muss. Je größer der Tiegel und damit das darin aufzunehmende Schmelzvolumen ist, desto länger dauern in der Regel die Schmelzzeiten.

- Um die thermische Stabilität des Quarzglastiegels zu erhöhen wird in der EP-A 748 885 vorgeschlagen, diesen mit einer Oberflächenschicht aus Cristobalit zu versehen. Der Schmelzpunkt von Cristobalit liegt mit etwa 1720°C deutlich oberhalb der Schmelztemperaturen üblicher Halbleitermaterialien (im Fall einer Siliciumschmelze beträgt die Schmelztemperatur beispielsweise ca. 1420°C). Zur Erzeugung der Cristobalit-Oberflächenschicht wird die glasige Außenwandung eines handelsüblichen Tiegels aus opakem, blasenhaltigem Quarzglas mit einer chemischen Lösung behandelt, die Substanzen enthält, die eine Entglasung von Quarzglas zu Cristobalit fördern („Kristallisationspromotor“). Als Kristallisations-
- 10 promotoren werden im Wesentlichen Bor-, Erdalkali- und Phosphorverbindungen empfohlen; bevorzugt wird Bariumhydroxid eingesetzt. Beim Aufheizen des Quarzglastiegels auf eine Temperatur oberhalb von 1420 °C – zum Beispiel während des Einsatzes beim Kristallziehprozess - kristallisiert die vorbehandelte Tiegelwandung oberflächlich unter Bildung von Cristobalit aus, was zu einer höheren
- 15 mechanischen und thermischen Festigkeit des Quarzglastiegels beiträgt.

- Das Aufbringen des Kristallisationspromotors zur Erzeugung der kristallisierten Außenschicht erfordert einen zusätzlichen Verfahrensschritt am Ende des Prozesses, der zu hohen Kosten bei Ausschuß aufgrund eines Fehlers führt, und ist nur mit großem Aufwand reproduzierbar. Beispielsweise ist Bariumhydroxid an
- 20 Luft sehr reaktiv; es neigt zur Reaktion mit dem Kohlendioxid der Luft unter Bildung von Bariumcarbonat. Eine exakte Einwaage dieser Substanz wird dadurch erschwert. Zudem ist die gleichmäßige Verteilung des Kristallisationspromotors auf der Tiegeloberfläche und somit das Kristallwachstum kaum kontrollierbar. Beim Transport oder vor dem Einsatz des Quarzglastiegels kann der Kristallisations-
- 25 promotor abgerieben werden. Ob die Kristallisation in der gewünschten Art und Weise eintritt, ist daher in der Regel nicht vorhersehbar und erweist sich erst während des Einsatzes des Quarzglastiegels. Darüber hinaus zeigt Barium eine nur geringe Beweglichkeit in Quarzglas, so dass die Stärke der kristallisierten Oberflächenschicht bei dem bekannten Quarzglastiegel gering ist; sie liegt in der
- 30 Regel bei etwa 50 µm. Eine derartig dünne Schicht kann leicht abblättern und beim Einsatz verletzt werden. Aus diesem Grund ist der bekannte Quarzglastiegel zur Aufnahme eines großen Schmelzvolumens und den damit einhergehenden langen Prozessdauern nicht geeignet.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Quarzglasiegel mit langer Standzeit bereitzustellen und ein kostengünstiges Verfahren zur reproduzierbaren Herstellung eines derartigen Quarzglasiegels anzugeben, das eine hohe Ausbeute hinsichtlich des Tiegels und der darin zu erschmelzenden Halbleitermaterialien ermöglicht.

Im Hinblick auf den Tiegel wird diese Aufgabe ausgehend von einem Quarzglasiegel der eingangs genannten Gattung erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass der Kristallisationspromotor eine in Quarzglas - zusätzlich zu Silicium - als Netzwerkbildner wirkende und/oder eine in Quarzglas als Netzwerkwandler wirkende erste Komponente und eine in Quarzglas als Trennstellenbildner wirkende, alkalimetallfreie zweite Komponente enthält, und dass die besagten Komponenten in einem eine Schichtdicke von mehr als 0,2 mm aufweisenden Dotierungsbereich der Außenschicht enthalten und darin eingeschlossen sind.

Bei einem Einsatz zum Ziehen von Halbleiterkristallen wird der Quarzglasiegel auf eine Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur des jeweiligen Halbleitermaterials erhitzt (bei Silicium ca. 1425 °C). Ein wesentlicher Aspekt der Erfindung besteht darin, dass der Quarzglasiegel eine Außenschicht aufweist, in der (in einem Dotierungsbereich) ein Kristallisationspromotor eingeschlossen ist, und von dem ausgehend während des Einsatzes des Tiegels eine Kristallisation im Bereich der Außenoberfläche des Quarzglasiegels hervorgerufen wird. Hierzu ist der Kristallisationspromotor im Dotierungsbereich in einer Art und Menge enthalten, die geeignet ist, bei den hohen Temperaturen des Kristallziehprozesses, zum Beispiel beim Aufschmelzen des Siliciums im Quarzglasiegel (oberhalb von 1400 °C) die Kristallisation von Quarzglas zu Cristobalit zu bewirken.

Eine Kristallisation während der Herstellung des Quarzglasiegels wird vermieden. Denn wegen der Unterschiede der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Quarzglas und Cristobalit sowie der Phasenumwandlung von β -Cristobalit in α -Cristobalit bei 275°C würde ein kristallisierter Bereich beim Abkühlen mechanische Spannungen induzieren, die zu Rissen oder gar zum Bruch des Tiegels führen können. Im Idealfall zeigt der Quarzglasiegel nach seiner Herstellung keine Kristallisation, sondern allenfalls mikroskopisch kleine Kristallisationskeime im Dotierungsbereich, die unter dem Lichtmikroskop nicht erkennbar sind. Erst die

Temperaturerhöhung beim bestimmungsgemäßen Einsatz des Quarzglasriegels führt zur Kristallisation, die dabei im Wesentlichen im Dotierungsbereich der Außenschicht erfolgt. Diese Kristallisation verbessert die mechanische und thermische Stabilität des Quarzglasriegels und verlängert dessen Standzeit.

5 Der erfindungsgemäße Quarzglasriegel unterscheidet sich von dem bekannten Quarzglasriegel im mehrerer Hinsicht:

- 10 • Der Kristallisationspromotor ist im Dotierungsbereich der Außenschicht eingeschlossen. Die Konzentration und Verteilung des Kristallisationspromotors in der Außenschicht wird beim Herstellungsprozess festgelegt. Eine Gefahr einer unbeabsichtigten Veränderung der Konzentration oder Verteilung, etwa beim Transport oder beim Einfüllen der Schmelze, besteht nicht. Die Verteilung und Konzentration ist daher reproduzierbar und bis zum bestimmungsgemäßen Einsatz des Riegels eindeutig und unabänderlich.
- 15 • Ein weiterer wesentlicher Unterschied zu dem bekannten Quarzglasriegel besteht darin, dass der Kristallisationspromotor mindestens zwei Komponenten umfasst, nämlich mindestens eine erste Komponente, die in Quarzglas als Netzwerkbildner oder als Netzwerkwandler wirkt und mindestens eine in Quarzglas als Trennstellenbildner wirkende, alkalimetallfreie zweite Komponente.

20 Die als Trennstellenbildner wirkende zweite Komponente wird im Folgenden auch kurz als „Trennstellenbildner“ bezeichnet. Als „Trennstellenbildner“ gelten Ionen, die das Quarzglas-Netzwerk abbauen.

Die in Quarzglas als Netzwerkbildner und/oder als Netzwerkwandler wirkende erste Komponente wird im Folgenden kurz als „Netzwerkbildner“ bezeichnet, 25 sofern nicht ausdrücklich zwischen „Netzwerkbildner im klassischen Sinn“ und Netzwerkwandler unterschieden wird. Als „Netzwerkbildner“ im klassischen Sinn werden diejenigen Ionen bezeichnet, deren Oxide durch Polyederbildung ein Glasnetzwerk aufbauen, während unter einem „Netzwerkwandler“ Ionen verstanden werden, die zwar das Quarzglas-Netzwerk verändern oder „wandeln“, jedoch keine Netzwerk-Trennstellen bilden. Als „Netzwerkbildner“ im 30 klassischen Sinn gelten für Quarzglas im Allgemeinen die Oxide folgender

Komponenten: Titan, Zirkonium, Hafnium, Germanium und Zinn. Als „Netzwerk-wandler“ werden zum Beispiel Bor, Aluminium, Gallium, Phosphor, Arsen, Antimon, Vanadium, Niob und Tantal angesehen.

5 Die als Trennstellenbildner wirkende zweite Komponente trägt im Wesentlichen zur Kristallisation des Quarzglases bei. Erfindungsgemäß handelt es sich dabei um eine alkalimetallfreie Komponente, so dass die Gefahr einer Verunreinigung der im Quarzglasiegel enthaltenden Schmelze durch Alkalimetall-
10 Ionen verringert wird. Als alkalimetallfreie Trennstellenbildner kommen beispielsweise folgende Komponenten in Frage: Magnesium, Calcium, Strontium und Barium.

Die kristallisierende Wirkung des „Trennstellenbildners“ wird unterstützt durch den zusätzlichen „Netzwerkbildner“. Diese unterstützende Wirkung des „Netzwerkbildners“ kann auf seinen Einfluss auf die Stabilität der Glasstruktur zurückgeführt werden. Sie führt dazu, dass die Kristallisation im Dotierungsbe-
15 reich bereits bei einer geringeren Konzentration des „Trennstellenbildners“ einsetzt, als dies ohne die gleichzeitige Anwesenheit des „Netzwerkbildners“ der Fall wäre. Eine niedrige Konzentration des „Trennstellenbildners“ hat mehrere Vorteile:

- Bereits geringe Mengen an „Trennstellenbildner“ verringern die Viskosität von Quarzglas. Für den Einsatz als Quarzglasiegel ist eine niedrige Viskosität nachteilig. Dadurch, dass beim erfindungsgemäßen Quarzglasiegel die zur Kristallisation erforderliche Konzentration an „Trennstellenbildner“
20 niedrig gehalten werden kann, ist sein viskositätserniedrigender Einfluss geringer.
- Selbst bei kleinen Verteilungskoeffizienten des „Trennstellenbildners“ in Silicium wird doch stets ein Anteil in den Einkristall eingebaut und dadurch die elektronischen Eigenschaften des Halbleitersmaterials beeinträchtigt. Auch deswegen ist es günstig, die Konzentration an „Trennstellenbildner“
25 so gering wie möglich zu halten und nur so hoch wie nötig einzustellen, um die gewünschte Kristallisation des Quarzglases herbeizuführen.
30

- Auch ein „Netzwerkbildner“ kann eine Kristallisation in Quarzglas bewirken, jedoch nur in hoher Konzentration. Eine hohe Konzentration an „Netzwerkbildner“ würde sich jedoch auf die chemischen und mechanischen Eigenschaften des Tiegels ungünstig auswirken und die Belastung des Halbleitermaterials mit Fremdsubstanzen vergrößern. Im erfindungsgemäßen Quarzglasiegel ist eine derartig hohe Konzentration im Dotierungsbereich jedoch nicht erforderlich, da der „Netzwerkbildner“ in Kombination mit einem „Trennstellenbildner“ eingesetzt wird, der die Kristallisation erleichtert. Kleinere Mengen an „Trennstellenbildner“ und „Netzwerkbildner“ sind zudem kostengünstiger und umweltverträglicher.

- Der Kristallisationspromotor - umfassend eine Kombination eines „Netzwerkbildners“ und eines „Trennstellenbildners“ - gewährleistet somit eine die mechanische Stabilität des Quarzglasiegels unterstützende Kristallisation im Dotierungsbereich, ohne dass hierfür hohe Konzentrationen an „Netzwerkbildner“ und an „Trennstellenbildner“ erforderlich sind. Dadurch wird im Vergleich zu dem bekannten Tiegel die Gefahr verringert, dass Fremdsubstanz in die Halbleiterschmelze gelangt, so dass eine höhere Ausbeute an geeignetem Halbleitermaterial erreichbar ist.

- Der Kristallisationspromotor ist in einem Dotierungsbereich der Außenschicht enthalten und darin eingeschlossen. Der Dotierungsbereich umfasst die gesamte Außenschicht des Tiegels oder einen Teil davon. Er weist eine Schichtdicke von mindestens 0,2 mm auf, so dass die sich daraus entwickelnde kristallisierte Schicht eine dementsprechende Mindeststärke hat, was die Gefahr eines Abplatzens oder einer Beschädigung der Schicht beim bestimmungsgemäßen Einsatz des Quarzglasiegels vermindert.

- Der erfindungsgemäße Quarzglasiegel ist mit einer transparenten Innenschicht aus Quarzglas versehen, das aus natürlich vorkommenden Rohstoffen (Quarz) oder aus synthetisch erzeugtem SiO_2 hergestellt ist. Um eine Beeinträchtigung der Innenschicht durch die Kristallisation im Dotierungsbereich zu vermeiden, ist zwischen Innenschicht und Dotierungsbereich eine räumliche Trennung vorgesehen, die mindestens den inneren Bereich der Außenschicht umfasst.

- 7 -

Als besonders günstig hat es sich erwiesen, wenn die als Netzworkebildner wirkende erste Komponente eine vierwertige Substanz enthält.

- Hierbei handelt es sich um Komponenten, die dieselbe Wertigkeit wie Silicium (Si^{4+}) in der Verbindung SiO_2 aufweisen. Es wird dadurch gewährleistet, dass der
- 5 „Netzworkebildner“ keinen Einfluss auf die elektronischen Verhältnisse im Einkristall ausübt, sollte er in die Schmelze gelangen, da er im Siliciumeinkristall weder p- noch n-dotierend wirkt. Es handelt sich hierbei um „Netzworkebildner“ im klassischen Sinne. Andere als derartige vierwertige „Netzworkebildner“, also die oben als „Netzworkebildner“ bezeichneten Elemente, bei denen es sich um drei- oder
- 10 fünfwertige Substanzen handelt, führen zum Ausgleich der elektronischen Wertigkeit gegenüber Si^{4+} leicht zu einem Einschleppen von insbesondere Alkalimetallionen-Verunreinigungen im Quarzglas. Dieser „Gettereffekt“ wird beim Einsatz von vierwertigen „Netzworkebildnern“ vermieden.

- Vorzugsweise ist die vierwertige Substanz Zirkonium (Zr^{4+}), Titan (Ti^{4+}), Hafnium
- 15 (Hf^{4+}) und/oder Germanium (Ge^{4+}).

- Als besonders vorteilhaft hat sich eine als Trennstellenbildner wirkende zweite Komponente erweisen, die eine zweiwertige, alkalimetallfreie Substanz enthält. „Trennstellenbildner“ führen bereits bei geringer Konzentration zu einer Cristoballbildung. Die dafür notwendige Konzentration wird erfindungsgemäß weiter da-
- 20 durch abgesenkt, dass zusätzlich zu dem „Trennstellenbildner“ oder zu den „Trennstellenbildnern“ eine oder mehrere „Netzworkebildner“ im Dotierungsbereich enthalten sind.

- Vorzugsweise ist die zweiwertige, alkalimetallfreie Substanz Barium (Ba^{2+}) und/oder Strontium (Sr^{2+}). Insbesondere Barium zeichnet sich darüber hinaus
- 25 durch eine geringe Beweglichkeit in Quarzglas aus, so dass die kristallisierte Zone leicht auf den Dotierungsbereich beschränkt und entsprechend der örtlichen Verteilung des „Trennstellenbildners“ gestaltet werden kann.

- Die erste und die zweite Komponente weisen vorteilhafterweise einen Verteilungskoeffizienten in Silicium von kleiner als 10^{-5} auf. Durch einen kleinen Verteilungskoeffizienten wird gewährleistet, dass möglichst wenig der Komponenten in
- 30

den beim Ziehverfahren erzeugten Kristall eingebaut wird, und somit dessen elektronische Eigenschaften nicht beeinträchtigt werden.

Besonders bewährt hat sich eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Quarzglasriegels, bei dem die erste Komponente und die zweite Komponente jeweils in einer Konzentration im Bereich von 0,003 mol-% bis 0,02 mol-% im Dotierungsbereich enthalten sind. Die Konzentrationsangabe bezieht sich auf die Konzentration der genannten Komponenten im Quarzglas. Bei Konzentrationen unterhalb der genannten Untergrenze wird keine vollständige Kristallisation im Dotierungsbereich erreicht. Dabei ist zu beachten, dass Verunreinigungen in Quarzglas in der Regel die Cristobalitbildung fördern, so dass bei verunreinigtem Quarzglas eine vollständige Kristallisation auch bei einer Konzentration der Komponenten unterhalb der genannten Untergrenze zu erwarten ist. Der oben als bevorzugt angegebene Konzentrationsbereich gilt daher nur unter der Maßgabe, dass der Dotierungsbereich – abgesehen von dem zudotierten Kristallisationspromotor – aus reinem Quarzglas besteht. Die angegebene Obergrenze des bevorzugten Konzentrationsbereichs ergibt sich aus der Notwendigkeit, die Gehalte von Fremdsubstanzen im Rahmen des Kristallziehprozesses im Hinblick auf die erforderliche Reinheit des Halbleitermaterials und stabiler Schmelzbedingungen so gering wie möglich zu halten. Als besonders vorteilhaft haben sich Konzentrationen der ersten und der zweiten Komponente von jeweils etwa 0,006 mol-% (+/- 0,002) erwiesen.

In einer besonders bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Quarzglasriegels werden die erste Komponente und die zweite Komponente in Form einer die besagten Komponenten enthaltenden Oxidverbindung in den Dotierungsbereich eingebracht. Ein Kristallisationspromotor in Form einer die erste Komponente und die zweite Komponente enthaltenden Oxidverbindung hat mehrere Vorteile.

- Zum einen sind in einer derartigen Oxidverbindung die Anteile der jeweiligen Komponenten fest vorgegeben, so dass Fehler beim Einwiegen verringert werden.

- Außerdem lassen sich auf diese Weise Zersetzungsprobleme vermeiden, die entstehen können, wenn eine oder jede der Komponenten in einer separaten chemischen Verbindung – etwa in Form eines Carbonates, Nitrates usw. – in den Dotierungsbereich eingebracht wird. Denn bei hohen Temperaturen zersetzt sich beispielsweise Carbonat zu gasförmigem Kohlendioxid oder Nitrat zu nitrosen Gasen, was zu unerwünschter und unkontrollierbarer Gas- und damit Blasenbildung im Tiegel bzw. in der Kristallziehanlage und zu unnötiger Belastung der Umwelt führt.
- Auch im Hinblick auf die Materialkosten erweisen sich Verbindungspartner der ersten oder der zweiten Komponente in jeweils separaten chemischen Verbindungen als überflüssig und werden erfindungsgemäß durch Einsatz einer beide Komponenten enthaltenden Oxidverbindung vermieden.
- Infolge des Fehlens anderer Verbindungspartner der jeweiligen Komponenten in der Oxidverbindung werden ausschließlich die gewünschten Komponenten (Netzwerkbildner und Trennstellenbildner) in den Dotierungsbereich eingebracht, jedoch keine unerwünschten Fremdstoffe.

Bevorzugt werden als Oxidverbindung ternäre Oxide wie Bariumtitanat (BaTiO_3) oder Bariumzirkonat (BaZrO_3) oder Gemische hiervon verwendet. Die Kristallisation der Außenschicht wird im Wesentlichen durch den Barium-Anteil dieser oxidischen Verbindungen bewirkt, unterstützt durch den jeweiligen Titanat- bzw. Zirkonat-Anteil. Der Kristallisationspromotor in Form von Bariumtitanat und Bariumzirkonat zeichnet sich durch einen vergleichsweise niedrigen Dampfdruck aus, so dass wenig Fremdstoff durch Verdampfen in die Halbleiterschmelze gelangt. Als Beispiel für weitere geeignete ternäre Oxide seien Bariumarsenat oder Bariummaluminat genannt.

Barium und Titan und Zirkonium zeichnen sich durch einen relativ kleinen Verteilungskoeffizienten „ k “ in Silicium aus. In der Literatur werden für „ k “ folgende Werte hierfür genannt: für Ba: $k < 2.25 \cdot 10^{-8}$, für Ti: $k = 1.7 \cdot 10^{-6}$ bzw. $k \approx 2.0 \cdot 10^{-6}$, für Zr: $k = 1.7 \cdot 10^{-7}$ bzw. $k \approx 1.7 \cdot 10^{-8}$. Der Titanat- bzw. Zirkonat-Anteil hat noch eine weitere Wirkung, unter der Bedingung, dass diese Bestandteile im Zusammenspiel mit reduzierenden Bedingungen beim Tiegel-Herstellungsprozess

- zu Suboxiden oder zu den Metallen reduziert werden. Eine derartige Reduzierung kann gelingen, weil sich die Redoxpotenziale von vierwertigem Titan und Zirkonium von demjenigen des vierwertigen Siliciums stark unterscheiden, so dass das vierwertige Titan bzw. Zirkonium leichter zu reduzieren ist als vierwertiges Silicium
- 5 und sich daher beim Tiegel-Herstellungsprozess in signifikanten Mengen auf die Oxidationsstufe II oder III reduzieren lässt. Die dadurch erreichte reduzierende Wirkung dieser Spezies besteht während des bestimmungsgemäßen Einsatzes des Quarzglasriegels fort und bewirkt dadurch eine Verringerung des Blasenwachstums in der Tiegelwandung. Dieser Effekt ist darauf zurückzuführen, dass
- 10 die reduzierte Spezies mit den blasenbildenden Gasen (dabei handelt es sich im Wesentlichen um im Quarzglas durch chemische Reaktion freigesetzten Sauerstoff) unter Bildung eines oxidierten Feststoffes reagiert. Insoweit kommt der reduzierten Spezies eine „Getterwirkung“ für die überschüssigen, während des Kristallziehprozesses entstehenden Gase (Sauerstoff) zu.
- 15 Der Quarzglasriegel weist vorteilhafterweise einen Dotierungsbereich mit einer Schichtdicke von mehr als 1 mm, vorzugsweise von mehr als 2 mm, auf. Kristallisierte Schichten mit Dicken von mehr als 1 mm bzw. von mehr als 2 mm zeichnen sich durch hohe mechanische und thermische Stabilität aus. Ein anderer Vorteil einer dicken kristallisierten Schicht besteht darin, dass beim Abkühlen des erhitzten Tiegels - nach seinem bestimmungsgemäßen Einsatz - durch die diskontinu-
- 20 ierliche Änderung des Volumens bei der Phasenumwandlung von β -Cristobalit in α -Cristobalit hohe mechanische Spannungen erzeugt werden, die bewirken, dass der Quarzglasriegel in kleinere Teile zerbricht. Dies erleichtert die Entnahme des Tiegels aus der Kristallziehapparatur.
- 25 Vorteilhaft beträgt die Schichtdicke maximal 10 mm. Ein Dotierungsbereich mit einer Schichtdicke von mehr als 10 mm bewirkt eine Kristallisation, die je nach Tiegelgröße zu nahe an die Innenschicht heranreicht und damit die Eigenschaften der Innenschicht (insbesondere deren Reinheit und Blasenfreiheit) ungünstig beeinflussen kann.
- 30 Es hat sich bewährt, dass der Quarzglasriegel eine um eine Rotationsachse umlaufende und im Wesentlichen zylinderförmige Seitenwandung aufweist, wobei der Dotierungsbereich als umlaufender Dotierungsstreifen in der Seitenwandung

ausgebildet ist. Dadurch kann der kristallisierte Bereich auf das für die Stabilitäts-
erhöhung erforderliche Minimum beschränkt werden. Die Stärke und Breite
der während des bestimmungsgemäßen Einsatzes kristallisierenden Schicht ist
sehr gut einstellbar, wenn ein Massentransport der Komponenten, die die Kristalli-
sation im Wesentlichen bewirken, weitgehend unterbleibt. Dies ist beispielsweise
5 der Fall bei Barium (Ba^{2+}).

Hinsichtlich des Verfahrens wird die oben angegebene technische Aufgabe aus-
gehend von dem eingangs genannten Verfahren erfindungsgemäß dadurch ge-
löst, dass als Kristallisationspromotor eine in Quarzglas - zusätzlich zu Silicium -
10 als Netzwerkbildner wirkende und/oder in Quarzglas als Netzwerkwandler wirken-
de erste Komponente und eine in Quarzglas als Trennstellenbildner wirkende,
alkalimetallfreie zweite Komponente eingesetzt wird, und dass die besagten Kom-
ponenten in einen eine Schichtdicke von mehr als 0,2 mm aufweisenden Dotie-
rungsbereich der Außenschicht eingebracht und darin eingeschlossen werden.

15 Erfindungsgemäß wird der Kristallisationspromotor in den Dotierungsbereich in
einer Art und Menge eingebracht und darin eingeschlossen, die geeignet ist, bei
erneutem Aufheizen des Quarzglastiegels eine Kristallisation im Bereich der Au-
ßenoberfläche des Tiegels zu Cristobalit zu bewirken. Die vom Dotierungsbereich
ausgehende Kristallisation soll nicht während der Herstellung des Quarzglastie-
20 gels erfolgen, sondern erst während dessen bestimmungsgemäßen Einsatz, bei-
spielsweise beim Aufschmelzen des Siliciums zu Beginn des Kristallziehprozes-
ses. Die Kristallisation im Bereich der Außenschicht verbessert die mechanische
und thermische Stabilität des Quarzglastiegels und verlängert dessen Standzeit.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Quarzglastiegels im Sin-
25 ne der vorliegenden Erfindung unterscheidet sich von dem bekannten Verfahren
zur Herstellung eines Quarzglastiegels mit kristallisierter Außenschicht in mehrer-
er Hinsicht:

- Der Kristallisationspromotor wird in den Dotierungsbereich der Außenschicht
eingebracht und darin eingeschlossen. Auf diese Weise lassen sich Konzen-
30 tration und Verteilung des Kristallisationspromotors eindeutig festlegen. Die
Gefahr einer unbeabsichtigten Veränderung der Konzentration und der Vertei-

lung, etwa beim Transport oder beim Einfüllen der Schmelze, besteht nicht, so dass das Verfahren zu reproduzierbaren Ergebnissen führt.

- Ein weiterer wesentlicher Unterschied zu dem bekannten Herstellungsverfahren besteht darin, dass der Kristallisationspromotor mindestens zwei Komponenten umfasst, nämlich eine im Quarzglas als Netzwurkbildner wirkende oder
5 eine in Quarzglas als Netzwurkwandler wirkende erste Komponente und eine im Quarzglas als Trennstellenbildner wirkende, alkalimetallfreie zweite Komponente. Hinsichtlich der Art und der Wirkung der genannten Komponenten wird auf die obigen Erläuterungen zum erfindungsgemäßen Tiegel verwiesen.
- 10 Das Einbringen des Kristallisationspromotors in den Dotierungsbereich der Außenschicht erfolgt in einem frühen Verfahrensstadium, nämlich bei der Herstellung der Außenschicht. Der Dotierungsbereich umfasst die gesamte Außenschicht des Quarzglasstieglés oder einen Teil davon; er weist eine Schichtdicke von mindestens 0,2 mm auf, so dass die sich daraus entwickelnde kristallisierte Schicht eine dementsprechende Mindestdicke von mehr als 0,2 mm
15 aufweist, die die Gefahr eines Abplatzens und einer Beschädigung beim Einsatz des Quarzglasstieglés vermindert.

- Der Kristallisationspromotor kann in den Dotierungsbereich eingebracht werden, indem dieser aus SiO_2 -Körnung erzeugt wird, die vorab entsprechend dotiert worden ist. Alternativ dazu kann der Dotierungsbereich nachträglich über die Gasphase oder über eine Flüssigkeit mit der ersten und/oder der zweiten Komponente dotiert werden. In einer bevorzugten Verfahrensweise wird eine den Dotierungsbereich aufweisende Außenschicht erzeugt, indem SiO_2 -Körnung in eine Schmelzform eingebracht und darin zu einer tiegelförmigen SiO_2 -Körnungsschicht geformt
20 wird, wobei der SiO_2 -Körnung vor der Formung des Dotierungsbereichs die besagten Komponenten zudotiert werden, und anschließend die SiO_2 -Körnungsschicht unter Bildung der Außenschicht gesintert wird.

- Das Einbringen des Kristallisationspromotors (bzw. der ersten und/oder der zweiten Komponente) in die Körnung bzw. in den Dotierungsbereich erfolgt hierbei vor
30 der Formung der Außenschicht im Rahmen der sowieso erforderlichen Körnungsaufbereitung. Es ist somit kein zusätzlicher Verfahrensschritt bei der Tiegelher-

stellung erforderlich, um die Außenschicht mit dem Kristallisationspromotor zu versehen, wie bei dem eingangs beschriebenen bekannten Verfahren. Zudem erfolgt die Herstellung des Dotierungsbereichs zu Beginn des Schmelzprozesses in einem vergleichsweise frühen Verfahrensstadium, so dass durch die Dotierung
5 auftretender Ausschuss frühzeitig bemerkt wird, bevor weitere aufwendige Bearbeitungsschritte erfolgt sind.

Die SiO_2 -Körnung kann mit den besagten Komponenten („Netzwerkbildner“ und „Trennstellenbildner“) dotiert sein; in der bevorzugten Verfahrensvariante werden diese Komponenten der SiO_2 -Körnung vor der Formung des Dotierungsbereichs
10 zudotiert, beispielsweise durch Herstellen einer entsprechenden Körnungsmischung.

Vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens ergeben sich aus den weiteren Unteransprüchen. Hinsichtlich der damit verbundenen Vorteile und Wirkungen wird auf die obigen Erläuterungen zum erfindungsgemäßen
15 Quarzglasiegel verwiesen.

Vorzugsweise wird für die als Netzwerkbildner wirkende erste Komponente eine vierwertige Substanz eingesetzt.

Es handelt es sich hierbei um Komponenten, die in den entsprechenden binären oder ternären Oxiden dieselbe Wertigkeit wie Silicium (Si^{4+}) in der binären Verbindung SiO_2 aufweisen. Hinsichtlich des damit verbundenen Vorteils im Hinblick auf
20 die elektronischen Verhältnisse innerhalb des Quarzglasiegels und innerhalb der im Tiegel enthaltenden Halbleiterschmelze sowie im Einkristall wird auf die obigen Erläuterungen zum erfindungsgemäßen Quarzglasiegel hingewiesen. Vorzugsweise ist die vierwertige Substanz Titan (Ti^{4+}), Zirkonium (Zr^{4+}), Hafnium (Hf^{4+})
25 Germanium (Ge^{4+}) und/oder Zinn (Sn^{4+}), wobei es sich gleichzeitig um „Netzwerkbildner“ im klassischen Sinne handelt.

Es hat sich als günstig erwiesen, dass als Trennstellenbildner wirkende zweite Komponente eine zweiwertige, alkalimetallfreie Substanz eingesetzt wird. Derartige „Trennstellenbildner“ führen bereits bei geringer Konzentration zu einer Kristallbildung, wobei die zur Kristallisation benötigte Konzentration durch den kom-
30

binierten Einsatz mit einem oder mehreren „Netzwerkbildnern“ im Dotierungsbereich weiter abgesenkt wird.

Vorzugsweise handelt es sich bei der zweiwertigen, alkalimetallfreien Substanz um Barium (Ba^{2+}) und/oder Strontium (Sr^{2+}). Insbesondere Barium als großes, 5 zweiwertiges Kation zeichnet sich durch eine geringe Beweglichkeit in Quarzglas aus, so dass die kristallisierte Zone leicht auf eine vorgegebene Ausdehnung des Dotierungsbereichs beschränkt werden kann.

Besonders bewährt hat es sich, in den Dotierungsbereich die erste Komponente und die zweite Komponente jeweils in einer Konzentration im Bereich von 0,003 10 mol-% bis 0,02 mol-% einzubringen. Die genannte Untergrenze des bevorzugten Konzentrationsbereiches ergibt sich durch das Erfordernis einer ausreichenden Kristallisation im Dotierungsbereich beim Einsatz des Tiegels, und die Obergrenze ergibt sich aus der Notwendigkeit, die Gehalte von Fremdsubstanzen im Hinblick auf die erforderliche Reinheit des Halbleitermaterials und stabiler Schmelzbedin- 15 gungen so gering wie möglich zu halten. Als besonders vorteilhaft haben sich Konzentrationen der ersten und der zweiten Komponente von jeweils etwa 0,006 mol-% (+/- 0,002) erwiesen.

Vorzugsweise werden die erste Komponente und die zweite Komponente in Form einer die besagten Komponenten enthaltenden Oxidverbindung in den Dotie- 20 rungsbereich der Außenschicht eingebracht. Diese Verfahrensweise hat mehrere Vorteile.

- Zum einen sind in einer Oxidverbindung die Anteile der jeweiligen Komponenten stöchiometrisch bedingt vorgegeben, so dass Fehler beim Einwiegen verringert werden.
- 25 • Außerdem lassen sich auf diese Weise Zersetzungsprobleme vermeiden, die entstehen können, wenn eine oder jede der Komponenten in einer separaten chemischen Verbindung – etwa in Form eines Carbonates, Nitrates usw. – in den Dotierungsbereich eingebracht wird. Denn bei hohen Temperaturen zersetzt sich beispielsweise Carbonat zu gasförmigem Kohlendioxid oder Nitrat zu 30 nitrosen Gasen, was zu unerwünschter und unkontrollierbarer Gas- und Bla-

senbildung im Tiegel und in der Kristallziehapparatur und zu unnötiger Belastung der Umwelt führt.

- Auch im Hinblick auf die Materialkosten erweisen sich die Verbindungspartner der ersten oder der zweiten Komponente in jeweils separaten chemischen Verbindungen als überflüssig und werden erfindungsgemäß durch Einsatz einer beide Komponenten enthaltenden Oxidverbindung vermieden. Infolge des Fehlens anderer Verbindungspartner der jeweiligen Komponenten in der Oxidverbindung werden ausschließlich die gewünschten Komponenten (Netzwerkbildner und Trennstellenbildner) in den Dotierungsbereich eingebracht, jedoch keine unerwünschten Fremdsubstanzen.

Als Oxidverbindung wird in einer besonders bevorzugten Verfahrensweise ein ternäres Oxid, insbesondere in Form von Bariumtitanat (BaTiO_3) oder Bariumzirkonat (BaZrO_3) oder einem Gemisch hiervon eingesetzt. Als Beispiel für weitere geeignete ternäre Oxide seien Bariumarsenat oder Bariumaluminat genannt.

- 15 Die Kristallisation der Außenschicht wird im Wesentlichen durch den Barium-Anteil des jeweiligen ternären Oxides bewirkt, unterstützt durch den jeweiligen Titanat- bzw. Zirkonat-Anteil. Die für die Kristallisation benötigte Gesamtmenge an Fremdschubstanz ist gering (auf die obigen Erläuterungen hierzu wird verwiesen).

- 20 Kristallisationspromotoren in Form von Bariumtitanat und Bariumzirkonat haben einen vergleichsweise niedrigen Dampfdruck, so dass wenig Fremdschubstanz durch Verdampfen in die Halbleiterschmelze gelangt. Außerdem zeichnen sich Barium und Titan und Zirkonium durch einen relativ kleinen Verteilungskoeffizienten in Silicium aus. Auf die oben zitierten Literaturwerte wird hingewiesen.

- Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen und einer Zeichnung näher erläutert. Als einzige Figur zeigt

Figur 1 die Wandung einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Quarzglastiegels in einem parallel zur Mittelachse verlaufenden Längsschnitt in schematischer Darstellung.

Der Quarzglasiegel nach **Figur 1** ist zur Aufnahme einer Siliciumschmelze zum Ziehen eines Silicium-Einkristalls vorgesehen. Er hat einen Außendurchmesser von 28 Zoll und ist um die Mittelachse 1 rotationssymmetrisch ausgebildet.

Der Quarzglasiegel weist einen leicht gewölbten Boden 2 auf, der über einen Übergangsbereich mit stärkerer Krümmung (im Folgenden als Radius 3 bezeichnet) mit einer im Wesentlichen zylinderförmigen Seitenwand 4 verbunden ist.

Die Innenoberfläche des Quarzglasiegels wird von einer transparenten Innenschicht 5 aus hochreinem, synthetischem Quarzglas gebildet, die je nach Ausbildung im Bereich von Boden 2, Radius 3 und Seitenwand 4 eine unterschiedliche Schichtdicke zwischen 1 und 5 mm aufweist. Die Innenschicht 5 ist mit einer in der Seitenwand im Mittel 15 mm starken Außenschicht 6 aus opakem Quarzglas verbunden.

Die Außenschicht 6 weist einen inneren glasigen Bereich 7 aus reinem, undotiertem, opakem Quarzglas auf, der an eine äußere Schicht angrenzt, die aus opakem, dotiertem Quarzglas besteht, und die im Folgenden als „Außenwandstreifen“ oder als „Dotierungsbereich“ 8 bezeichnet wird. Die Dotierung im Dotierungsbereich 8 setzt sich zusammen aus einer in Quarzglas als Netzwerkbildner wirkenden Komponente und einer in Quarzglas als Trennstellenbildner wirkenden Komponente. Der Dotierungsbereich 8 bildet die Außenoberfläche des Tiegels, wobei er sich mit einer Schichtdicke von 4 mm über die gesamte Seitenwand 4 erstreckt und im Radius 3 dünn ausläuft.

Im folgenden wird die Herstellung des erfindungsgemäßen Quarzglasiegels zunächst in allgemeiner Form, und anschließend anhand von konkreten Ausführungsbeispielen näher beschrieben.

In einem ersten Verfahrensschritt wird kristalline Körnung aus natürlichem, mittels Heißchlorierung gereinigtem Quarz mit einer bevorzugten Korngröße im Bereich von 90 μm bis 315 μm in eine Metallform eingefüllt, die um ihre Längsachse rotiert. Unter der Wirkung der Zentrifugalkraft und mittels einer Schablone wird an der Innenwandung der Metallform eine rotationssymmetrische tiegelförmige Quarzkörnungs-Schicht geformt.

- In einem zweiten Verfahrensschritt wird auf der Innenwandung der Quarzkörnungs-Schicht mittels des sogenannten „Lichtbogenschmelzens“ eine transparente Innenschicht erzeugt. Hierzu wird unter anhaltender Rotation der Metallform hochreine synthetische Quarzkörnung durch einen Lichtbogen, der von oben in die Metallform abgesenkt wird, eingestreut. Die durch den Lichtbogen eingestreute Körnung wird erweicht und gegen die Innenwandung der Quarzkörnungs-Schicht geschleudert und darauf aufgeschmolzen. An der Innenwandung wird eine Maximaltemperatur von über 2100°C erreicht. Es bildet sich eine nach außen, in Richtung auf die Metallform, fortschreitende Schmelzfront, in deren Folge die Innenschicht zu einem transparentem Quarzglas erschmolzen und die Quarzkörnungs-Schicht zu einer Außenschicht aus opakem Quarzglas gesintert wird. Das Erschmelzen wird beendet, bevor die Schmelzfront die Metallform erreicht. Die innere Oberfläche des Quarzglastiegels wird somit von einer glatten, glasigen, blasenfreien, hochreinen Innenschicht aus synthetisch erzeugtem SiO_2 gebildet, die mit der Außenschicht fest verbunden ist.

- Aufgrund der hohen Reinheit der synthetischen Innenschicht ist die Kristallisationsneigung der Innenschicht gering, so dass eine mit der Cristobalitbildung auf der Oberfläche der Innenschicht einhergehende Emission von Kristallpartikeln in die Halbleiterschmelze vermieden und dadurch die Standzeit des Tiegels verbessert wird.

- Der Lichtbogen wird unter Atmosphärenbedingungen (an Luft) durch drei Graphitelektroden gezündet. Durch Abbrand von Graphit bilden sich CO_2 und CO , wobei aufgrund der hohen Temperaturen von mehreren tausend Grad Celsius das Bouddard-Gleichgewicht deutlich zu Gunsten der CO -Bildung verschoben ist, so dass sich eine insgesamt reduzierende wirkende Schmelzatmosphäre einstellt.

- Eine Besonderheit der Erfindung besteht darin, dass bei der Herstellung der Außenschicht ein Kristallisationspromotor umfassend mindestens eine weitere (zusätzlich zu SiO_2) als Netzwerkbildner wirkende Komponente und mindestens eine als Trennstellenbildner wirkende Komponente in einen Dotierungsbereich eingebracht und darin eingeschlossen wird.

Die Herstellung der Außenschicht und das Einbringen des Kristallisationspromotors in den Dotierungsbereich wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert:

Beispiel 1

- 5 Es wird eine Mischung von Quarzkörnung (Quarzsand) mit käuflich erhältlichem Bariumtitanat-Pulver durch Mischen in einem Rhönradmischer hergestellt. In der Mischung sind 0,002 mol Bariumtitanat pro kg Quarzkörnung enthalten, die eingewogene Menge beträgt 466 mg BaTiO_3 / kg Quarzkörnung.

Beim Formen der Quarzkörnungs-Schicht wird aus der Mischung ein um die Rotationsachse umlaufender dotierter Außenwandstreifen gebildet, der an der Außenwandung der Quarzkörnungs-Schicht endet und der im fertigen Tiegel eine Schichtdicke von 3 mm aufweist. Der mit Bariumtitanat dotierte Außenwandstreifen wird so geformt, dass er sich im fertigen Tiegel vom oberen Tiegelrand 5 cm nach unten erstreckt.

- 15 Nach dem Aufbringen der Innenschicht auf der Innenwandung der Quarzkörnungs-Schicht und Sintern der Tiegelwandung mittels Lichtbogenschmelzen wird der erfindungsgemäße Quarzglasiegel erhalten. Der Außenwandstreifen hat nach dem Sintern eine Stärke von ca. 3 mm. Eine Kristallisation – insbesondere im Bereich des Außenwandstreifens – ist mit bloßem Auge nicht erkennbar.

20 Beispiel 2

Es wird eine Mischung von Quarzkörnung mit Bariumtitanat-Pulver durch Mischen in einem Rhönradmischer hergestellt. In der Mischung sind 0,001 mol Bariumtitanat / kg Quarzkörnung enthalten; die eingewogene Menge beträgt 233 mg BaTiO_3 pro kg Quarzkörnung.

- 25 Beim Formen der Quarzkörnungs-Schicht wird aus der Mischung ein um die Rotationsachse umlaufender dotierter Außenwandstreifen gebildet. Der Außenwandstreifen verläuft an der Außenwandung der Quarzkörnungs-Schicht und erstreckt sich im fertigen Tiegel vom oberen Tiegelrand 10 cm nach unten.

Nach dem Aufbringen der Innenschicht auf der Innenwandung der Quarzkörnungs-Schicht und Sintern der Tiegelwandung (inkl. Erschmelzen der Quarzkörnungs-Schicht) mittels Lichtbogenschmelzen wird der erfindungsgemäße Quarzglasiegel erhalten. Der Außenwandstreifen hat nach dem Sintern eine Stärke von
5 ca. 4 mm. Eine Kristallisation – insbesondere im Bereich des Außenwandstreifens – ist mit bloßem Auge nicht erkennbar.

Beispiel 3

Es wird eine Mischung von Quarzkörnung mit Bariumtitanat-Pulver durch Mischen in einem Rhönradmischer hergestellt. In der Mischung sind 0,001 mol Bariumtitanat / pro kg der Quarzkörnung enthalten; die eingewogene Menge beträgt 233 mg
10 BaTiO_3 / kg Quarzkörnung.

Die Mischung wird eingesetzt, um beim Formen der Quarzkörnungs-Schicht einen an der Außenoberfläche endenden Dotierungsbereich zu erzeugen, der sich über die gesamten Seitenwand des Quarzglasiegels (ohne den Bodenbereich) er-
15 streckt.

Nach dem Aufbringen der synthetischen Innenschicht auf der Innenwandung der Quarzkörnungs-Schicht und Sintern der Tiegelwandung mittels Lichtbogenschmelzen wird der erfindungsgemäße Quarzglasiegel gemäß Figur 1 erhalten.

Der Bariumtitanat enthaltende Dotierungsbereich hat nach dem Sintern eine Stärke von ca. 3 mm. Eine Kristallisation – insbesondere im Dotierungsbereich – ist mit
20 bloßem Auge nicht erkennbar.

Beispiel 4

Es wird eine Mischung von Quarzkörnung der Korngröße im Bereich von 90 μm bis 315 μm mit käuflich erhältlichem Bariumzirkonat-Pulver durch Mischen in einem Rhönradmischer hergestellt. In der Mischung sind 0,002 mol Bariumzirkonat
25 pro kg der Quarzkörnung enthalten; die eingewogene Menge beträgt 552 mg BaZrO_3 / kg Quarzkörnung.

Die Mischung wird eingesetzt, um beim Formen der Quarzkörnungs-Schicht einen an der Außenoberfläche endenden Dotierungsbereich zu erzeugen, der sich über

die gesamten Seitenwand des Quarzglasriegels (ohne den Bodenbereich) erstreckt.

Nach dem Aufbringen der Innenschicht auf der Innenwandung der Quarzkörnungs-Schicht und Sintern der Tiegelwandung mittels Lichtbogenschmelzen wird
5 der erfindungsgemäße Quarzglasriegel erhalten. Der Dotierungsbereich hat nach dem Sintern eine Stärke von ca. 5 mm. Eine Kristallisation ist mit bloßem Auge nicht erkennbar.

Beispiel 5

Es wird eine Mischung von Quarzkörnung mit Bariumzirkonat-Pulver durch Mischen in einem Rhönradmischer hergestellt. In der Mischung sind 0,001 mol Bariumzirkonat pro kg Quarzkörnung (eingewogene Menge: 276 mg pro kg an Quarzkörnung) enthalten.

Die Mischung wird eingesetzt, um beim Formen der Quarzkörnungs-Schicht einen an der Außenoberfläche endenden Dotierungsbereich zu erzeugen, der sich über
15 die gesamte Seitenwand erstreckt (ohne den Bodenbereich).

Nach dem Aufbringen der synthetischen Innenschicht auf der Innenwandung der Quarzkörnungs-Schicht und Sintern der Tiegelwandung mittels Lichtbogenschmelzen wird der erfindungsgemäße Quarzglasriegel gemäß Figur 1 erhalten.

Der Bariumzirkonat enthaltende Dotierungsbereich hat im fertigen Riegel (nach
20 dem Sintern) eine Schichtdicke von etwa 6 mm. Eine Kristallbildung – insbesondere im Dotierungsbereich – ist mit bloßem Auge nicht erkennbar.

Die nach den Beispielen 1 bis 5 hergestellten Riegel werden zerschlagen und es werden Scherben für einen „Kristallisationstest“, einen „Vacuum Bake Test“ und einen „24-Stunden Vacuum Bake Test“ präpariert.

Kristallisationstest

Während des Kristallisationstests wird die Aufschmelzphase in der Kristallzucht simuliert. Das gefahrene Temperaturprogramm entspricht etwa der Temperatur im Radius eines 28"-Tiegels während der Aufschmelzphase. Dadurch soll sichergestellt werden, dass bis zum Beginn der Kristallzucht eine ausreichend dicke kristalline Schicht entstanden ist. Anschließend werden die Scherben graphisch ausgewertet. Die Proben werden dazu photographiert und es werden die Schichtdicken vermessen.

Vacuum Bake Test

- 10 Beim Vacuum Bake Test werden die Temperatur- und Druckbedingungen während der Standard-Kristallzucht simuliert, um das Blasenwachstum in der Innenschicht der Tiegel zu beurteilen. Dazu werden Proben aus Boden, Radius und Seitenwand des Tiegels vier Stunden bei 1600°C und 10 mbar gehalten. Anschließend werden Dünnschnitte der Scherben geschnitten und die Blasenbilder
- 15 der Innenschichten der Proben aufgenommen.

24 Stunden Vacuum Bake Test

- Der 24h-Vacuum Bake Test wird zur Simulation des Blasenwachstums insbesondere der Innenschicht bei besonders langer Prozessdauer eingesetzt, wie sie beim Einsatz von 28"-Tiegeln realistisch ist. Dazu werden die Proben 24 Stunden
- 20 bei 1600°C und 10 mbar gehalten. Anschließend wird das Blasenwachstum anhand der Dünnschnitte betrachtet. Der 24h-Vacuum Bake Test zeigt auch das endgültige Kristallisationsverhalten des Tiegels. Nach 24h ist die Kristallisation nahezu beendet, so dass anhand dieses Testes festgestellt werden kann, ob die Kristallisation z.B. in Bereiche wandert, die nicht kristallisieren sollten. Dazu werden
- 25 den Proben aus Boden, Radius, Seitenwand (unten, mittig und oben) untersucht, so dass ein Gesamtkristallisationsbild des Tiegels erstellt werden kann.

Ergebnisse

Proben aus den gemäß Beispiel 1 bis 5 hergestellten Quarzglasriegeln wurden den genannten Testverfahren unterzogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

5

Probe	Kristallisationstest Schichtdicke [mm]	Vacuum Bake Test Blasenbildung	24h-Vacuum Bake Test	
			Blasenbildung	Kristallisation
1	3	Blasenwachstum vergleichbar oder besser als in Quarzglasriegeln ohne Außenwanddotierung	Blasenwachstum vergleichbar oder besser als in Quarzglasriegeln ohne Außenwanddotierung	Streifen vollständig kristallisiert
2	4			Dotierungsbereich vollständig kristallisiert
3	3			
4	5			
5	6			

Der gemäß Beispiel 1 hergestellte Quarzglasriegel (Probe 1) zeigte ein Kristallisationswachstum in einem ca. 5 cm schmalen Streifen im oberen Wandbereich. Es zeigte sich, dass die kristallisierte Schicht bis in die Nähe der Innenschicht reicht.

Der nach Beispiel 2 hergestellte Quarzglasriegel (Probe 2) zeigte aufgrund der geringeren Konzentration an Kristallisationspromotor eine leicht verringerte, jedoch noch vollständig ausreichende Kristallisation im Bereich der oberen Außenwand des Quarzglasriegels.

Beim Erzeugen des dotierten Außenwandstreifens gemäß den Beispielen 1 und 2 ist auf eine definierte örtliche Verteilung des Kristallisationspromotors zu achten, da die dotierte Schicht in keinem Fall bis an die Innenschicht heranreichen darf.

- Bei dem nach Beispiel 3 hergestellten Quarzglasiegel (Probe 3) ist die gesamte Außenwand mit dem Kristallisationspromotor (Bariumtitanat) dotiert. Der dotierte Bereich erstreckt sich an der Außenoberfläche von dem oberen-Rand des Quarzglasiegels bis hinab in den Radius zwischen Boden und Wandung. Das Verfahren führte zu einer vollständigen Kristallisation des Dotierungsbereiches der Außenwandung beim Kristallisationstest. Die kristallisierte Schicht ist gleichmäßig dick und läuft im Radius zum Boden hin dünn aus. Der Verlauf der kristallisierten Schicht entspricht exakt dem gewünschten Verlauf. Die kristallisierte Schicht kommt in keinem Bereich in die Nähe der Innenschicht.
- 10 Bei dem nach Beispiel 4 hergestellten Quarzglasiegel (Probe 4) wurde eine vergleichbare Kristallisation im Tiegel beobachtet wie bei dem nach dem Beispiel 3 hergestellten Tiegel.
- 15 Der nach Beispiel 5 hergestellte Quarzglasiegel (Probe 5) zeigte das gleiche Kristallisations-Ergebnis wie der nach Beispiel 3 und 4 hergestellte Tiegel. Die Dicke der Kristallisationsschicht beträgt 6 mm. Die energetischen Verhältnisse bei der Dotierung mit BaZrO_3 führen jedoch dazu, dass der Tiegel im Gegensatz zur Dotierung mit BaTiO_3 mit wesentlich geringeren Prozessanpassungen geschmolzen werden kann.

Patentansprüche

1. Quarzglasiegel zum Kristallziehen mit einer Tiegelwandung, umfassend eine Außenschicht aus opakem Quarzglas und eine Innenschicht, wobei die Außenschicht einen inneren Bereich und einen äußeren Bereich aufweist, der mit einem Kristallisationspromotor versehen ist, der beim Aufheizen des Quarzglasiegels beim bestimmungsgemäßen Einsatz beim Kristallziehen eine Kristallisation von Quarzglas unter Bildung von Cristobalit bewirkt, dadurch gekennzeichnet, dass der Kristallisationspromotor eine in Quarzglas - zusätzlich zu Silicium - als Netzwerkbildner wirkende und/oder eine in Quarzglas als Netzwerkwandler wirkende erste Komponente und eine in Quarzglas als Trennstellenbildner wirkende, alkalimetallfreie zweite Komponente enthält, und dass die besagten Komponenten in einem die Schichtdicke von mehr als 0,2 mm aufweisenden Dotierungsbereich (8) der Außenschicht (6) enthalten und darin eingeschlossen sind.
2. Quarzglasiegel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die als Netzwerkbildner wirkende erste Komponente eine vierwertige Substanz enthält.
3. Quarzglasiegel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die vierwertige Substanz Titan (Ti^{4+}), Zirkonium (Zr^{4+}), Hafnium (Hf^{4+}) Germanium (Ge^{4+}) und/oder Zinn (Sn^{4+}) ist.
4. Quarzglasiegel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die als Trennstellenbildner wirkende zweite Komponente eine zweiwertige, alkalimetallfreie Substanz enthält.
5. Quarzglasiegel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die zweiwertige, alkalimetallfreie Substanz Barium (Ba^{2+}) und/oder Strontium ist.
6. Quarzglasiegel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die erste und die zweite Komponente einen Verteilungskoeffizienten in Silicium von maximal 10^{-5} aufweisen.

7. Quarzglasiegel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Komponente und die zweite Komponente jeweils in einer Konzentration im Bereich von 0,003 mol-% bis 0,02 mol-% im Dotierungsbe-
reich enthalten sind.
- 5 8. Quarzglasiegel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Komponente und die zweite Komponente in Form einer die besagten Komponenten enthaltenden Oxidverbindung im Dotierungsbe-
reich (8) enthalten sind.
- 10 9. Quarzglasiegel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxid-
verbindung aus einem ternären Oxid, wie Bariumtitanat (BaTiO_3) oder Bari-
umzirkonat (BaZrO_3) oder einem Gemisch hiervon besteht.
10. Quarzglasiegel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Dotierungsbereich (8) eine Schichtdicke von mehr als 0,5 mm, vorzugsweise von mehr als 2 mm aufweist.
- 15 11. Quarzglasiegel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtdicke maximal 10 mm beträgt.
- 20 12. Quarzglasiegel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Quarzglasiegel eine um eine Rotationsachse (1) umlaufende und im Wesentlichen zylinderförmige Seitenwandung (4) aufweist, wobei der Dotierungsbereich (8) als umlaufender Dotierungsstreifen in der Seitenwandung (4) ausgebildet ist.
- 25 13. Verfahren zur Herstellung eines Quarzglasiegels nach einem der Ansprüche 1 bis 12, indem ein eine Außenschicht aus opakem Quarzglas und eine Innenschicht aufweisender Tiegelbasiskörper hergestellt wird, wobei die Außenschicht in einem, einen inneren Bereich umgebenden äußeren Be-
reich mindestens teilweise mit einem Kristallisationspromotor versehen wird, der beim Aufheizen des Quarzglasiegels beim bestimmungsgemäßen Ein-
satz beim Kristallziehen eine Kristallisation von Quarzglas unter Bildung von Cristobalit bewirkt, dadurch gekennzeichnet, dass als Kristallisationspro-
motor eine in Quarzglas - zusätzlich zu Silicium - als Netzwerkbildner wir-
- 30

5 kende und/oder eine in Quarzglas als Netzwerkwandler wirkende erste Komponente und eine in Quarzglas als Trennstellenbildner wirkende, alkalimetallfreie zweite Komponente eingesetzt wird, und dass die besagten Komponenten in einen eine Schichtdicke von mehr als 0,2 mm aufweisenden Dotierungsbereich (8) der Außenschicht (6) eingebracht und darin eingeschlossen werden.

10 14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass eine den Dotierungsbereich (8) aufweisende Außenschicht (6) erzeugt wird, indem SiO_2 -Körnung in eine Schmelzform eingebracht und darin zu einer tiegelförmigen SiO_2 -Körnungsschicht geformt wird, wobei der SiO_2 -Körnung vor der Formung des Dotierungsbereichs (8) die besagten Komponenten zudotiert werden, und anschließend die SiO_2 -Körnungsschicht unter Bildung der Außenschicht (6) gesintert wird.

15 15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass als Netzwerkbildner wirkende erste Komponente eine vierwertige Substanzen eingesetzt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass als vierwertige Substanz Titan (Ti^{4+}), Zirkonium (Zr^{4+}), Hafnium (Hf^{4+}) Germanium (Ge^{4+}) und/oder Zinn (Sn^{4+}) eingesetzt wird

20 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass als Trennstellenbildner wirkende zweite Komponente eine zweiwertige, alkalimetallfreie Substanz eingesetzt wird.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die zweiwertige Substanz Barium (Ba^{2+}) und/oder Strontium ist

25 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass in den Dotierungsbereich die erste Komponente und die zweite Komponente jeweils in einer Konzentration im Bereich von 0,003 mol-% bis 0,02 mol-% eingebracht werden.

30 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Komponente und die zweite Komponente in Form einer die

- 27 -

besagten Komponenten enthaltenden Oxidverbindung in den Dotierungs-
bereich (8) der Außenschicht (6) eingebracht werden.

21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass als Oxidver-
bindung ein ternäres Oxid, insbesondere Bariumtitanat (BaTiO_3) oder Bari-
umzirkonat (BaZrO_3) oder ein Gemisch hiervon eingesetzt wird.
- 5

- 28 -

Patentanmeldung**Heraeus Quarzglas GmbH & Co. KG****Quarzglasiegel und Verfahren zur Herstellung desselben**

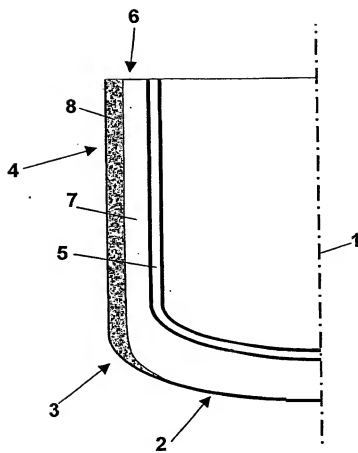
5

Zusammenfassung

10 Ein bekannter Quarzglasiegel zum Kristallziehen weist eine Tiegelwandung auf, umfassend eine Außenschicht, die in einem äußeren Bereich mit einem Kristallisationspromotor versehen ist, der beim Aufheizen des Quarzglasiegels beim bestimmungsgemäßen Einsatz beim Kristallziehen eine Kristallisation von Quarzglas unter Bildung von Cristobalit bewirkt. Um ausgehend hiervon einen

15 der Kristallisationspromotor eine in Quarzglas - zusätzlich zu Silicium - als Netzwerkbildner wirkende erste Komponente und eine in Quarzglas als Trennstellenbildner wirkende, alkalimetallfreie zweite Komponente enthält, und dass die besagten Komponenten in einem eine Schichtdicke von mehr als 0,2 mm aufweisenden Dotierungsbereich (8) der Außenschicht (6) enthalten und darin

20 eingeschlossen sind.

**Fig. 1**